

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Fumio Saitoh et al.                      Art Unit : Unknown  
Serial No. :    Examiner : Unknown  
Filed : July 25, 2003  
Title : POLYBENZAZOLE PRECURSOR FILM, POLYBENZAZOLE FILM AND  
METHOD OF PRODUCING THE SAME

**MAIL STOP PATENT APPLICATION**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS UNDER 35 USC § 119**

Applicants hereby confirm their claim of priority under 35 USC § 119 from Japan  
Application No. 2002-217086 filed July 25, 2002 and Japan Application No. 2003-168084 filed  
June 12, 2003. Certified copies of each application from which priority is claimed are submitted  
herewith.

Please apply any charges or credits to Deposit Account No. 06-1050.

Respectfully submitted,

Date: 7-25-03

Y. Rocky Tsao  
Y. Rocky Tsao  
Reg. No. 34,053

Fish & Richardson P.C.  
225 Franklin Street  
Boston, MA 02110-2804  
Telephone: (617) 542-5070  
Facsimile: (617) 542-8906  
20698632.doc

CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL

Express Mail Label No. EV3310029231US

July 25, 2003  
Date of Deposit

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 6月12日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-168084

[ ST.10/C ]:

[ JP2003-168084 ]

出 願 人

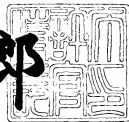
Applicant(s):

ポリマテック株式会社

2003年 6月30日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3051657

【書類名】 特許願

【整理番号】 PY20030685

【提出日】 平成15年 6月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/06  
B29C 41/12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式  
会社 R&Dセンター 内

【氏名】 齋藤 文雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式  
会社 R&Dセンター 内

【氏名】 木村 亨

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック 株式  
会社 R&Dセンター 内

【氏名】 飛田 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市花見川区作新台4丁目17の1

【氏名】 長谷川 匡俊

【特許出願人】

【識別番号】 000237020

【氏名又は名称】 ポリマテック 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068755

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】

【識別番号】 100105957

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 誠

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-217086

【出願日】 平成14年 7月25日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911144

【ブルーフの要否】 要

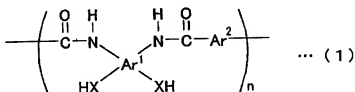
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリベンザゾール前駆体フィルム、ポリベンザゾールフィルム  
及びそれらの製造方法

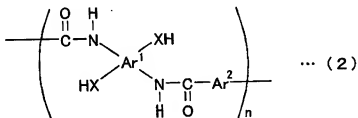
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（1）又は（2）で示される繰り返し単位を有するポリベンザゾール前駆体により形成され、磁場又は電場が印加されることによりポリベンザゾール前駆体の分子が配向され、異方性機能を発現するように構成することを特徴とするポリベンザゾール前駆体フィルム。

【化1】



【化2】



（但し、一般式（1）及び（2）中のXはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。）

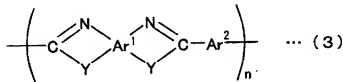
【請求項2】 前記ポリベンザゾール前駆体の分子が厚み方向に配向されている請求項1に記載のポリベンザゾール前駆体フィルム。

【請求項3】 前記異方性機能が光学的性質、磁気的性質、力学的性質、熱的性質及び電氣的性質から選ばれる少なくとも一種である請求項1又は請求項2に記載のポリベンザゾール前駆体フィルム。

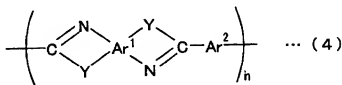
【請求項4】 下記一般式（3）又は（4）で示される繰り返し単位を有するポリベンザゾールにより形成され、磁場又は電場が印加されることによりポリベ

ンザソールの分子が配向され、異方性機能を発現するように構成することを特徴とするポリベンザソールフィルム。

【化 3】



【化 4】



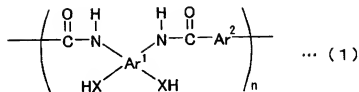
(但し、一般式 (3) 及び (4) 中の Y はイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、n は 10～500 の整数である。)

【請求項 5】 前記ポリベンザソールの分子が厚み方向に配向されている請求項 4 に記載のポリベンザソールフィルム。

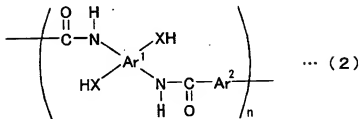
【請求項 6】 前記異方性機能が光学的性質、磁気的性質、力学的性質、熱的性質及び電気的性質から選ばれる少なくとも一種である請求項 4 又は請求項 5 に記載のポリベンザソールフィルム。

【請求項 7】 下記一般式 (1) 又は (2) で示される繰り返し単位を有するポリベンザソール前駆体の熔融液又は溶媒溶液を基板上に塗布し、磁場発生手段又は電場発生手段によって磁場又は電場を一定方向に印加してポリベンザソール前駆体の分子を磁場方向又は電場方向に配向させ、さらに凝固及び乾燥することとを特徴とするポリベンザソール前駆体フィルムの製造方法。

【化 5】



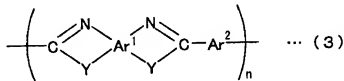
【化 6】



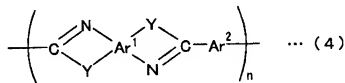
(但し、一般式(1)及び(2)中のXはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。)

【請求項8】 下記一般式(3)又は(4)で示される繰返し単位を有し、ポリベンザゾール前駆体の溶融液又は溶媒溶液を基板上に塗布し、磁場発生手段又は電場発生手段によって磁場又は電場を一定方向に印加してポリベンザゾール前駆体の分子を磁場方向又は電場方向に配向させた後に閉環反応させ、さらに凝固及び乾燥することを特徴とするポリベンザゾールフィルムの製造方法。

【化 7】



【化 8】



(但し、一般式(3)及び(4)中のYはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分子が強く配向されて優れた異方性機能を有するポリベンザゾール前駆体フィルム、ポリベンザゾールフィルム及びそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、ポリベンザゾールにより形成されるフィルムは、高強度及び高弾性率を有し、耐熱性や難燃性に優れていることから、磁気テープ、電気電子部品用絶縁フィルム又は液晶配向膜等の新規用途に向けて多くの研究が実施されている。例えば、均一で相分離しない特定の全芳香族ヘテロ環状高分子組成物及びそのフィルム(例えば、特許文献1参照。)や、平滑性に優れる特定の表面粗さのポリベンザゾールフィルム(例えば、特許文献2参照。)が開示されている。

【0003】

また、磁気記録媒体に好適な特定の伸度やヤング率を有するポリベンザゾールフィルム(例えば、特許文献3参照。)や、特定のアントラキノン化合物を含有する太陽光暴露時でも酸化劣化が少ないポリベンザゾールフィルム(例えば、特許文献4参照。)が開示されている。さらに、ポリパラフェニレンベンゾビスアゾールフィルムの製造方法(例えば、特許文献5参照。)や、面内方向に配向させる2軸延伸配向ポリベンザゾールフィルム加工方法(例えば、特許文献6参照。)が開示されている。

【0004】

【特許文献1】

特開平4-202257号公報(第3～7頁)

【特許文献2】



特開平11-171993号公報（第2～4頁）

【特許文献3】

特開2000-273214号公報（第2～7頁）

【特許文献4】

特開2001-11311号公報（第2～5頁）

【特許文献5】

特開昭63-74612号公報（第2～4頁）

【特許文献6】

特表平6-503521号公報（第2～6頁）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、最近の小型化及び薄型化の傾向が加速する半導体パッケージ材料や高機能及び高性能化が進む電子デバイスに要求される特性としては、従来のポリベンザソールフィルムの高強度、高弾性率及び高耐熱性に加えて、光学的性質、磁氣的性質、力学的性質、熱的性質、電気的性質等の異方性機能が求められている。このため、従来技術である機械的な延伸方法やせん断流動を利用する方法では、ポリベンザソールの分子の配向性が弱いことから得られるフィルムの異方性機能が低いという問題があった。特にフィルムの厚み方向への分子配向を行うことは上記の従来技術では全く不可能であった。

【0006】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、強く配向されて優れた異方性機能を発現できるポリベンザソール前駆体フィルム、ポリベンザソールフィルム及びそれらの製造方法を提供することにある。

【0007】

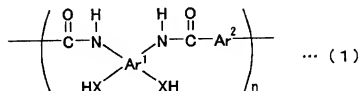
【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明のポリベンザソール前駆体フィルムは、下記一般式（1）又は（2）で示される繰り返し単位を有するポリベンザソール前駆体により形成され、磁場又は電場が印加されることによりポ

リベンザゾール前駆体の分子が配向され、異方性機能を発現するように構成するものである。

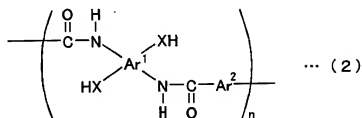
【0008】

【化9】



【0009】

【化10】



(但し、一般式(1)及び(2)中のXはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。)

請求項2に記載の発明のポリベンザゾール前駆体フィルムは、請求項1に記載の発明において、前記ポリベンザゾール前駆体の分子が厚み方向に配向されているものである。

【0010】

請求項3に記載の発明のポリベンザゾール前駆体フィルムは、請求項1又は請求項2に記載の発明において、前記異方性機能が光学的性質、磁気的性質、力学的性質、熱的性質及び電氣的性質から選ばれる少なくとも一種である。

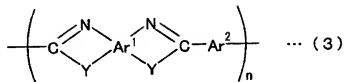
【0011】

請求項4に記載の発明のポリベンザゾールフィルムは、下記一般式(3)又は(4)で示される繰返し単位を有するポリベンザゾールにより形成され、磁場又は電場が印加されることによりポリベンザゾールの分子が配向され、異方性機能

を発現するように構成するものである。

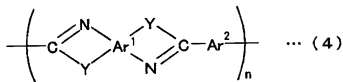
【0012】

【化11】



【0013】

【化12】



(但し、一般式(3)及び(4)中のYはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。)

請求項5に記載の発明のポリベンザゾールフィルムは、請求項4に記載の発明において、前記ポリベンザゾールの分子が厚み方向に配向されているものである。

【0014】

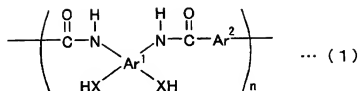
請求項6に記載の発明のポリベンザゾールフィルムは、請求項4又は請求項5に記載の発明において、前記異性機能が光学的性質、磁気的性質、力学的性質、熱的性質及び電気的性質から選ばれる少なくとも一種である。

【0015】

請求項7に記載の発明のポリベンザゾールフィルム前駆体フィルムの製造方法は、下記一般式(1)又は(2)で示される繰り返し単位を有するポリベンザゾール前駆体の熔融液又は溶媒溶液を基板上に塗布し、磁場発生手段又は電場発生手段によって磁場又は電場を一定方向に印加してポリベンザゾール前駆体の分子を磁場方向又は電場方向に配向させ、さらに凝固及び乾燥するものである。

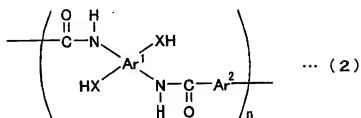
【0016】

【化13】



【0017】

【化14】

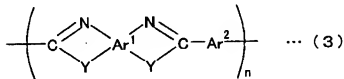


(但し、一般式(1)及び(2)中のXはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。)

請求項8に記載の発明のポリベンザゾールフィルムフィルムの製造方法は、下記一般式(3)又は(4)で示される繰返し単位を有し、ポリベンザゾール前駆体の熔融液又は溶媒溶液を基板上に塗布し、磁場発生手段又は電場発生手段によって磁場又は電場を一定方向に印加してポリベンザゾール前駆体の分子を磁場方向又は電場方向に配向させた後に閉環反応させ、さらに凝固及び乾燥するものである。

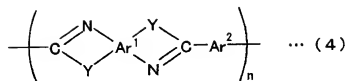
【0018】

【化15】



【0019】

【化 16】



(但し、一般式 (3) 及び (4) 中の Y はイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、n は 10 ~ 500 の整数である。)

【0020】

【発明の実施の形態】

(第 1 の実施形態)

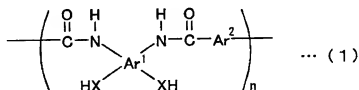
以下、本発明の第 1 の実施形態について説明する。

【0021】

第 1 の実施形態のポリベンザゾール前駆体フィルムは、下記一般式 (1) 又は (2) で示される繰り返し単位を有するポリベンザゾール前駆体 (以下、単にポリベンザゾール前駆体ともいう) により形成されている。

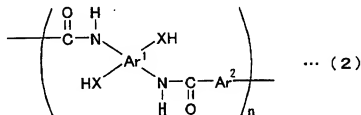
【0022】

【化 17】



【0023】

【化 18】



(但し、一般式 (1) 及び (2) 中の X はイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を

表す。 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、 $n$ は10～500の整数である。）

このポリベンザゾール前駆体は、上記一般式（1）又は（2）で示すように繰り返し単位中に芳香族炭化水素基以外に閉環部分が存在していないものだけでなく、繰り返し単位の一部において、芳香族炭化水素基以外に閉環部分が存在しているものも含む。

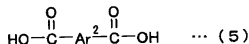
【0024】

ここで、ポリベンザゾール前駆体について説明する。

ポリベンザゾール前駆体は、下記一般式（5）で示されるジカルボン酸又はそのアミド形成性誘導体（以下、これらを酸成分ともいう）と下記一般式（6）又は（7）で示されるアミノ塩基性成分とを縮合反応させることにより得られる。

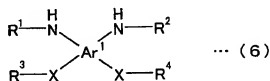
【0025】

【化19】



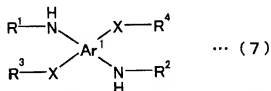
【0026】

【化20】



【0027】

【化21】



上記一般式（6）及び（7）中のXはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子又はトリアルキルシリル基をそれぞれ表す。トリアルキルシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリ

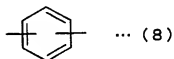
エチルシリル基、トリプロピルシリル基等が挙げられる。アミノ塩基性成分の中でも、より高分子量のポリベンザゾールを得ることができるために、少なくとも  $R^1$  及び  $R^2$  がそれぞれトリアルキルシリル基であるものが好ましい。トリアルキルシリル基を含有するトリアルキルシリル化ジアミンは、Macromolecules 第21巻 2305頁(1988)に示される3, 3'-ビス(トリメチルシロキシ)-4, 4'-ビス(トリメチルシリルアミノ)ビフェニルの製造法に準拠して調製することができる。

【0028】

上記一般式(5)中の  $Ar^2$  の具体例としては、下記一般式(8)～(11)で示すものが挙げられる。

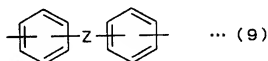
【0029】

【化22】



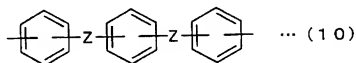
【0030】

【化23】



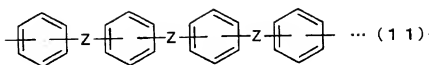
【0031】

【化24】



【0032】

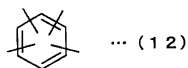
【化25】



また、上記一般式(6)及び(7)中の $Ar^1$ の具体例としては、下記一般式(12)～(15)で示すものが挙げられる。

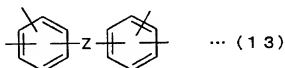
【0033】

【化26】



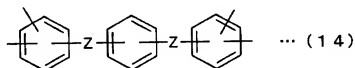
【0034】

【化27】



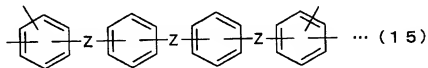
【0035】

【化28】



【0036】

【化29】



上記一般式(9)～(11)及び上記一般式(13)～(15)中の各Zは、酸素原子、イオウ原子、 $SO_2$ 、 $CO$ 、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CF_2$ 又は $C(CF_3)_2$ をそれぞれ表し、Zを省略して隣り合うベンゼン環中の炭素同士を直接結



合してもよい。また、上記一般式(8)～(15)中のベンゼン環において、各炭素原子と結合している水素原子を低級アルキル基、低級アルコキシル基、ハロゲン原子又はトリフルオロメチル等のハロゲン化アルキル基等に置換してもよい。

# 【0037】

上記一般式(5)で示されるジカルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシルジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシルジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシルフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス安息香酸、3, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス安息香酸、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス安息香酸、ビス[4-(3-カルボキシルフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3

ーカルボキシルフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-カルボキシルフェノキシ)フェニル]スルホン等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

#### 【0038】

上記一般式(5)で示されるジカルボン酸のアミド形成性誘導体の具体例としては、上記一般式(5)で示されるジカルボン酸のジクロライド、ジブロマイド等の酸ハロゲン化物、ジメチルエステル、ジエチルエステル等のジアルキルエステル等が挙げられる。これら酸成分は単独でもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。また、酸成分は、そのジハライドとして構成されてもよい。

#### 【0039】

上記一般式(6)又は(7)で示されるアミノ塩基性成分の具体例としては、3,4-ジアミノ-1,5-ベンゼンジオール、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)スルホン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)メタン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ジフルオロプロパン等及びこれらのトリアルキルシリル化物等が挙げられる。これらアミノ塩基性成分は単独でもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。

#### 【0040】

ポリベンザゾール前駆体フィルムは、磁場が印加されることによりポリベンザゾール前駆体の分子が配向され、異方性機能を発現するように構成されている。ここで、ポリベンザゾール前駆体は、例えばポリベンザゾール前駆体溶液中においてポリベンザゾール前駆体の分子が液晶や球晶等を形成する。このため、ポリベンザゾール前駆体溶液は光学異方性を有している。そして、ポリベンザゾール

前駆体の分子は、磁場が印加されることによって、液晶や球晶等を形成した状態で磁力線と平行をなすように配向される。よって、ポリベンザゾール前駆体の分子の配向は、ポリベンザゾール前駆体フィルムがある程度以上の光線透過性を有する場合には、2枚の偏光子や偏光顕微鏡を用いた光学的異方性（位相差、複屈折）の測定による方法又は偏光赤外線吸収スペクトルによる解析法によって確認することができる。さらに、偏光ラマンスペクトル法、X線回析分析による方法、電子線回析分析による方法、電子顕微鏡により観察する方法等によっても確認することができる。

#### 【0041】

ここで、偏光赤外線吸収スペクトルによる解析法について説明する。偏光赤外線吸収スペクトルにより解析するときには、支持板上に配設されたポリベンザゾール前駆体フィルムに、互いに直交した偏光の赤外光を入射させる。このとき、ポリベンザゾール前駆体の分子の配向方向と直交した赤外光の内の一つの偏光方向とが一致している場合には、大きな吸収が生じる。一方、ポリベンザゾール前駆体の分子の配向方向と直交した赤外光の偏光方向とが一致していない場合には、小さな吸収が生じる。この現象を利用して偏光子を回転させながら角度を変えて吸収を測定することにより、ポリベンザゾール前駆体の分子の配向方向を測定することができる。

#### 【0042】

異方性機能としては、光学的性質、磁氣的性質、力学的性質、熱的性質及び電気的性質から選ばれる少なくとも一種が有用である。そして、ポリベンザゾール前駆体フィルムは、半導体用絶縁膜、配線基板材料、封止剤、ディスプレイ用配向膜、偏光フィルム用フィルム基材、磁気記録フィルム基材、コンデンサ用フィルム、太陽電池、面状発熱体、電磁波対策用フィルム、センサー、アクチュエータ、電池用材料、実装材料、ガスバリアー材、積層フィルム、フィルター、分離膜等の、前記異方性機能が必要とされるものに用いられる。

#### 【0043】

ポリベンザゾール前駆体フィルムの厚みは、ポリベンザゾール前駆体フィルムにフィルム破断等の欠陥が生じるのを抑制するために、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 2\text{m}$

mである。1  $\mu$ m未満では、ポリベンザゾール前駆体フィルムにフィルム破断等の欠陥が生じやすい。一方、2 mmを超えると、ポリベンザゾール前駆体フィルムの製造コストが高みやすい。

【0044】

次に、ポリベンザゾール前駆体フィルムの製造方法について説明する。

ポリベンザゾール前駆体フィルムを製造するときには、まず酸成分とアミノ塩基性成分とを、有機溶媒又はポリリン酸にそれぞれ溶解させて反応溶液を調製する。次いで、反応溶液を例えば好ましくは80℃以下、より好ましくは50℃以下に加熱して酸成分とアミノ塩基性成分とを反応させる。このことにより、上記一般式(1)又は(2)で示す繰り返し単位中に芳香族炭化水素基以外の部分がほとんど又は全く閉環していないポリベンザゾール前駆体としてのポリヒドロキシアミドを含有するポリベンザゾール前駆体溶液を得ることができる。

【0045】

このとき、酸成分とアミノ塩基性成分との反応は、等モル又はほぼ等モルで行うのが好ましく、各成分の添加順序は限定されない。そして、酸成分とアミノ塩基性成分とが反応するときには、上記一般式(6)又は(7)中の $\text{NH}-\text{R}^1$ 基又は $\text{NH}-\text{R}^2$ 基が、 $\text{X}-\text{R}^3$ 基又は $\text{X}-\text{R}^4$ 基よりも優先して反応する。

【0046】

また、上記一般式(6)又は(7)中の $\text{R}^3$ 又は $\text{R}^4$ がトリアルキルシリル基であるものを用いたときには、得られるポリベンザゾール前駆体は一般式(1)又は(2)中のXH基の少なくとも一方がトリアルキルシリル基である繰り返し単位を含む。そして、このポリベンザゾール前駆体は、反応溶液をそのまま又は反応溶液からポリベンザゾール前駆体を単離した後にメタノール又は酸性水溶液に添加することにより、トリアルキルシリル基をXH基に置換することができる。

【0047】

酸成分としてジハライドを用いるときには、反応をハロゲン化水素トラップ剤の存在下で行うのが好ましい。ハロゲン化水素トラップ剤の具体例としてはピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン等の第三級アミン等が挙げられる。

【0048】

有機溶媒の具体例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、クロルベンゼン等の有機極性溶媒等が挙げられる。これら有機溶媒は単独で構成してもよいし、二種以上を混合して構成してもよい。また、有機溶媒は、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブ等を、得られるポリベンザゾール前駆体の有機溶媒に対する溶解性を低下させない範囲で併用することができる。

#### 【0049】

ポリベンザゾール前駆体溶液において、得られるポリベンザゾール前駆体の濃度は、ポリベンザゾール前駆体の分子を容易に配向させるために、好ましくは2～30重量%、より好ましくは3～20重量%、さらに好ましくは5～20重量%である。2重量%未満では、ポリベンザゾール前駆体の濃度が低いために、ポリベンザゾール前駆体溶液中のポリベンザゾール前駆体の分子が液晶や球晶等を形成するのが困難になる。このため、ポリベンザゾール前駆体溶液に磁場を印加したときにポリベンザゾール前駆体の分子が配向されにくく、ポリベンザゾール前駆体フィルムの異方性機能が低下しやすい。一方、30重量%を超えると、溶液の粘性が高すぎてポリベンザゾール前駆体の分子が配向されにくい。ポリベンザゾール前駆体溶液には、ガラス繊維等の補強材、各種充填剤、顔料、染料、蛍光増白剤、分散剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤等を少量添加してもよい。

#### 【0050】

続いて、ポリベンザゾール前駆体溶液をキャスト法、浸漬法、印刷法、吹付け法、スピコート法等によってガラス基板等の基板上に塗布する。このとき、基板の表面に、基板とポリベンザゾール前駆体フィルムとの密着性を向上させるために、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等で表面処理を施すのが好ましい。

#### 【0051】

次いで、図1及び図2に示すように、ポリベンザゾール前駆体の分子をポリベンザゾール前駆体フィルム11の厚み方向（図1におけるZ軸方向）に配向させ

ときには、基板 12 の上下に磁場発生手段としての一対の永久磁石 13 を配設する。このとき、各永久磁石 13 は基板 12 を挟んで上方の N 極と下方の S 極とが対向するように配設され、上方に位置する永久磁石 13 から下方に位置する永久磁石 13 に、直線状に延びる磁力線 14 が発生するように構成される。即ち、ポリベンザゾール前駆体溶液 15 の Z 軸方向に磁場を印加し、ポリベンザゾール前駆体の分子をポリベンザゾール前駆体フィルム 11 の厚み方向に配向させる。

#### 【0052】

このとき、磁場の磁束密度は、ポリベンザゾール前駆体の分子を十分に配向させるために、好ましくは 1～30 テスラ (T)、より好ましくは 2～25 T、さらに好ましくは 3～20 T である。1 T 未満では、ポリベンザゾール前駆体の分子の配向が不十分になりやすい。一方、30 T を超えると、磁場の磁束密度を向上させるためのコストに見合うポリベンザゾール前駆体の分子の配向が得られにくい。ポリベンザゾール前駆体溶液 15 に磁場を印加するときの雰囲気は溶媒が除去されたり低湿度であるのが好ましく、乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等の雰囲気中で印加するのが好ましい。さらに、2.6 kPa (20 mmHg) 等の減圧下で印加するのが好ましい。

#### 【0053】

一方、ポリベンザゾール前駆体の分子をポリベンザゾール前駆体フィルム 11 の面内方向 (図 1 における X 軸方向又は Y 軸方向) に配向させるときには、図 3 に示すように、基板 12 を挟んで左方の N 極から右方の S 極に直線状に延びる磁力線 14 が発生するように一対の永久磁石 13 を配設する。即ち、ポリベンザゾール前駆体溶液 15 の面内方向に磁場を印加し、ポリベンザゾール前駆体の分子をポリベンザゾール前駆体フィルム 11 の面内方向に配向させる。

#### 【0054】

次いで、磁場が印加されたポリベンザゾール前駆体溶液を、水又は水酸化ナトリウム水溶液に浸漬して凝固させる。このとき、メタノール、エタノール又はアセトン等を併用してもよいし、磁場をさらに印加しても良い。続いて、凝固したポリベンザゾール前駆体溶液から酸成分、アミノ塩基性成分、無機塩等を除去するために、水や温水等の洗浄液を用いて凝固したポリベンザゾール前駆体溶液を

洗浄する。

【 0 0 5 5 】

凝固したポリベンザソール前駆体溶液の洗浄は、基板を洗浄液中で走行させたり、凝固したポリベンザソール前駆体溶液に洗浄液を噴霧することにより行われる。洗浄された後の凝固したポリベンザソール前駆体溶液における酸成分、アミノ塩基性成分及び無機塩の濃度は、ポリベンザソール前駆体フィルムの機能を阻害するのを抑制するために、それぞれ 5 0 0 p p m 以下が好ましい。5 0 0 p p m を超えると、ポリベンザソール前駆体フィルムの機能を阻害しやすい。

【 0 0 5 6 】

次いで、ポリベンザソール前駆体フィルムが、半導体用絶縁膜、封止剤、ディスプレイ用配向膜等のように基板に直接製膜して用いられるときには、凝固したポリベンザソール前駆体溶液を静置した状態又は延伸した状態で乾燥し、基板上に製膜した状態でポリベンザソール前駆体フィルムを製造する。

【 0 0 5 7 】

一方、ポリベンザソール前駆体フィルムが、フレキシブルプリント配線基板用フィルム、磁気記録フィルム基材等のようにベースフィルムとして用いられるときには、乾燥した後に基板から剥離してポリベンザソール前駆体フィルムを製造する。ここで、凝固したポリベンザソール前駆体溶液を基板から剥離した後に乾燥してポリベンザソール前駆体フィルムを製造してもよい。凝固したポリベンザソール前駆体溶液の乾燥は、空気、窒素、アルゴン等の加熱気体を用いた方法、電気ヒータや赤外線ランプ等の放射熱を利用する方法、誘電加熱法等により行われる。

【 0 0 5 8 】

このとき、凝固したポリベンザソール前駆体溶液の外側をある程度拘束してその収縮を制限してもよい。乾燥温度は、凝固したポリベンザソール前駆体溶液を乾燥させるために、好ましくは 6 0 ~ 1 8 0 ° C 、より好ましくは 8 0 ~ 1 3 0 ° C である。6 0 ° C 未満では、凝固したポリベンザソール前駆体溶液が乾燥しにくい。一方、1 8 0 ° C を超えると、ポリベンザソール前駆体フィルムの物性が低下しやすい。

## 【0059】

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

・ 第1の実施形態のポリベンザゾール前駆体フィルムによれば、ポリベンザゾール前駆体フィルムは上記一般式(1)又は(2)で示される繰り返し単位を有するポリベンザゾール前駆体により形成され、ポリベンザゾール前駆体の分子は、磁場が印加されて配向される。このため、従来技術である機械的な延伸方法等を利用する方法に比べて、ポリベンザゾール前駆体の分子を強く配向させることができる。ここで、ポリベンザゾール前駆体フィルムが例えば磁氣的性質の異方性機能を発現するときには、ポリベンザゾール前駆体の分子は $\pi$ 電子共役系分子として働き、 $\pi$ 電子共役系が配向方向に延びることにより磁氣的性質の異方性機能を発現できる。このため、ポリベンザゾール前駆体フィルムは、ポリベンザゾール前駆体の分子が強く配向されて優れた異方性機能を発現できる。

## 【0060】

・ また、ポリベンザゾール前駆体の分子が厚み方向に強く配向されることにより、ポリベンザゾール前駆体フィルムの厚み方向に優れた異方性機能を発現できる。

## 【0061】

・ 前記異方性機能として光学的性質、磁氣的性質、力学的性質、熱的性質又は電氣的性質を発揮することができ、ポリベンザゾール前駆体フィルムをそれらの異方性機能を要する用途に用いることができる。

## 【0062】

・ ポリベンザゾール前駆体フィルムは、ポリベンザゾール前駆体溶液を基板上に塗布した後、永久磁石によって磁場を一定方向に印加してポリベンザゾール前駆体の分子を磁場方向に配向させる。そして、ポリベンザゾール前駆体溶液を凝固及び乾燥した後、基板から剥離して又は基板上に製膜した状態でポリベンザゾール前駆体フィルムを製造する。このため、ポリベンザゾール前駆体の分子を磁場方向に容易に配向させることができる。従って、ポリベンザゾール前駆体フィルムは、磁場方向に優れた異方性機能を容易に発現できる。

## 【0063】



ポリベンザゾール前駆体フィルムを製造するときには、ポリベンザゾール前駆体溶液中のポリベンザゾール前駆体の濃度は、好ましくは2～30重量%である。このため、上述の濃度に設定することにより、ポリベンザゾール前駆体の分子を磁場方向により容易に配向させることができる。

(第2の実施形態)

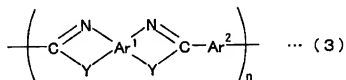
次に、本発明の第2の実施形態について説明する。なお、第2の実施形態については、第1の実施形態と異なる点を中心に説明する。

【0064】

第2の実施形態のポリベンザゾールフィルムは、下記一般式(3)又は(4)で示される繰り返し単位を有するポリベンザゾール(以下、単にポリベンザゾールともいう)により形成されている。

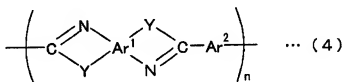
【0065】

【化30】



【0066】

【化31】



(但し、一般式(3)及び(4)中のYはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。)

ここで、ポリベンザゾールについて説明する。

【0067】

ポリベンザゾールは、ポリベンゾオキサゾール(PBO)、ポリベンゾチアゾール(PBT)、ポリベンズイミダゾール(PBI)から選ばれる少なくとも一種の高分子をいう。さらに、ポリベンザゾールは、PBO、PBT、PBIから

選ばれる二種以上からなる混合物、PBO、PBT及びPBIのブロック又はランダムコポリマー等の混合物、PBO、PBT又はPBIのコポリマー、PBO、PBT又はPBIのブロックポリマー等も含む。

#### 【0068】

PBOとは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含有する高分子をいい、ポリ（フェニレンベンゾビスオキサゾール）や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の繰返し単位からなる高分子を広く含む。PBTとは芳香族基に結合されたチアゾール環を含有する高分子をいい、ポリ（フェニレンベンゾビスチアゾール）や芳香族基に結合された複数のチアゾール環の繰返し単位からなる高分子を広く含む。PBIとは芳香族基に結合されたイミダゾール環を含有する高分子をいい、ポリ（フェニレンベンゾビスイミダゾール）や芳香族基に結合された複数のイミダゾール環の繰返し単位からなる高分子を広く含む。

#### 【0069】

次に、ポリベンザゾールフィルムの製造方法について説明する。

ポリベンザゾールフィルムを製造するときには、ポリベンザゾール前駆体溶液に磁場を印加した後、凝固する前にポリベンザゾール前駆体の分子内で閉環反応させる。このときの温度は、ポリベンザゾール前駆体の分子内で閉環反応させるために、好ましくは100～450℃、より好ましくは150～450℃、さらに好ましくは200～450℃である。100℃未満では、ポリベンザゾール前駆体の分子内で閉環反応しにくい。一方、450℃を超えると、ポリベンザゾールフィルムの物性が低下しやすい。

#### 【0070】

さらに、ポリベンザゾール前駆体の分子内で閉環反応させるために、ポリベンザゾール前駆体溶液に閉環剤や閉環触媒を添加するのが好ましい。閉環剤の具体例としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等が挙げられる。一方、閉環触媒の具体例としては、ビリジン、インキノリン、トリメチルアミン、アミノビリジン、イミダゾール等が挙げられる。閉環剤及び閉環触媒の添加量は、酸成分1molに対してそれぞれ1～8molが好ましい。1mol未満では、ポリベンザゾール前駆体の分子

内で閉環反応させにくい。一方、8m $\phi$ 1を超えても、それ以上閉環反応させにくい。閉環反応を行うときに、磁場をさらに印加してもよい。

【0071】

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

- ・ 第2の実施形態のポリベンザゾールフィルムによれば、上記一般式(3)又は(4)で示される繰り返し単位を有するポリベンザゾールにより形成され、ポリベンザゾールの分子は、磁場が印加されて配向される。このため、ポリベンザゾールフィルムは、ポリベンザゾール前駆体フィルムと同様に、ポリベンザゾールの分子が強く配向されて優れた異方性機能を発現できる。

【0072】

- ・ ポリベンザゾールフィルムは、ポリベンザゾール前駆体の分子を磁場方向に配向させた後、分子内で閉環反応させる。この閉環反応によりポリベンザゾールの分子を得ることができ、ポリベンザゾールの分子はポリベンザゾール前駆体の分子と同様に磁場方向に配向されている。このため、ポリベンザゾールの分子を磁場方向に配向させた状態で容易に得ることができる。従って、ポリベンザゾールフィルムは磁場方向に異方性機能を容易に発現できる。

【0073】

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

- ・ 前記第1の実施形態のポリベンザゾール前駆体フィルム及び第2の実施形態のポリベンザゾールフィルムを、それぞれシート状やテープ状等の形状に形成してもよい。

【0074】

- ・ 前記第1の実施形態のポリベンザゾール前駆体フィルム及び第2の実施形態のポリベンザゾールフィルムにおいて、基板の片側のみに永久磁石を配設してもよい。また、磁力線が一方方向だけでなく二方向以上に延びるように永久磁石を配設してもよい。さらに、磁力線は曲線状等でもよい。

【0075】

- ・ 前記第1の実施形態のポリベンザゾール前駆体フィルム及び第2の実施形態のポリベンザゾールフィルムにおいて、永久磁石を電磁石、超電導磁石、コイ

ル等に変更してもよい。また、永久磁石を、電極、スライダック等を備えた電場発生手段に変更してもよい。このように構成した場合は、電場方向に優れた異方性機能を容易に発現できる。

## 【0076】

・ 前記第1の実施形態のポリベンザゾール前駆体フィルム及び第2の実施形態のポリベンザゾールフィルムにおいて、酸成分とアミノ塩基性成分とを、好ましくは200～450℃、より好ましくは200～300℃で熔融させることにより無溶媒で反応させてポリベンザゾール前駆体の熔融液を調製する。次いで磁場又は電場を印加してもよい。200℃未満では、酸成分又はアミノ塩基性成分が熔融にくい。一方、450℃を超えると、ポリベンザゾールフィルムの物性が低下しやすい。

## 【0077】

・ 前記第2の実施形態のポリベンザゾールフィルムにおいて、ポリベンザゾールフィルムを製造するときに、ポリベンザゾールを有機溶媒又はポリリン酸に溶解させてポリベンザゾール溶液を調製した後に基板上に塗布し、磁場又は電場を印加してポリベンザゾールの分子を配向させてもよい。このとき、ポリベンザゾール溶液におけるポリベンザゾールの濃度は、ポリベンザゾールの分子を容易に配向させるために、好ましくは2～30重量%、より好ましくは3～20重量%、さらに好ましくは5～20重量%である。

## 【0078】

2重量%未満では、ポリベンザゾールの濃度が低いために、ポリベンザゾール溶液中のポリベンザゾールの分子が液晶等を形成するのが困難になる。このため、ポリベンザゾール溶液に例えば磁場を印加したときにポリベンザゾールの分子が配向されにくく、ポリベンザゾールフィルムの異方性機能が低下しやすい。一方、30重量%を超えると、溶液の粘性が高すぎてポリベンザゾールの分子が配向されにくい。また、ポリベンザゾール前駆体フィルムを200～450℃に加熱することによりポリベンザゾールフィルムを製造してもよい。200℃未満では、ポリベンザゾール前駆体の分子内で閉環反応させにくい。一方、450℃を超えると、ポリベンザゾールフィルムの物性が低下しやすい。

【0079】

## 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

(実施例1～4、比較例1及び比較例2)

実施例1においては、まず反応容器に、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル1g (4.624mmol)と、クロロトリメチルシラン2.511g (23.12mmol)とを入れた。さらに、反応容器にピリジン2.560g (32.36mmol)と、N, N-ジメチルアセトアミド及びヘキサメチルホスホルトリアミドの混合溶媒30.37gとを入れた後に攪拌し、反応溶液を調製した。ここで、混合溶媒中のN, N-ジメチルアセトアミドとヘキサメチルホスホルトリアミドとは、体積比でN, N-ジメチルアセトアミド：ヘキサメチルホスホルトリアミド=1：2である。

【0080】

次いで、反応溶液にテレフタル酸ジクロライド0.9387g (4.624mmol)を少量ずつ加えた後に反応溶液を3時間攪拌し、ポリベンザゾール前駆体としてのシリル化ポリヒドロキシアミドを含有するシリル化ポリヒドロキシアミド溶液を得た。ここで、偏光顕微鏡を用いてシリル化ポリヒドロキシアミド溶液を観察し、シリル化ポリヒドロキシアミド溶液が光学異方性を有することを確認した。

【0081】

ここで、シリル化ポリヒドロキシアミド溶液に磁場を印加する磁場発生手段としての磁場発生装置について説明する。

図4に示すように、磁場発生装置16内には、基板12が設置される試料調製室17が形成されている。この試料調製室17は、シリル化ポリヒドロキシアミド溶液18が塗布された基板12が設置された後に密閉され、磁場発生装置16に取付けられた減圧管19を介して減圧排気されることにより減圧されるように構成されている。磁場発生装置16内には、試料調製室17を挟んで二対の超電導磁石20が配設されている。そして、これら超電導磁石20によって、試料調製室17に磁場を印加することができるよう構成されている。

## 【0082】

さて、シリル化ポリヒドロキシアミド溶液 18 に磁場を印加するときには、まずシリル化ポリヒドロキシアミド溶液 18 をキャスト法によって基板 12 に塗布した後、磁力線 14 とのなす角度が 90 度となるように基板 12 を試料調製室 17 に設置した。ここで、磁場印加方向はシリル化ポリヒドロキシアミド溶液 18 の Z 軸方向に延びている。次いで、試料調製室 17 を密封し、2.6 kPa (20 mmHg) にまで減圧しながら 10 T の磁場をシリル化ポリヒドロキシアミド溶液 18 に 30 分間印加した。そして、試料調製室 17 から基板 12 を取出して水中に 1 時間浸漬し、110℃で 2 時間乾燥した後に基板 12 から剥離して厚み 15  $\mu$ m のポリベンザゾール前駆体フィルム 11 を得た。

## 【0083】

実施例 2 においては、磁力線 14 とのなす角度が 0 度となるように基板 12 を試料調製室 17 に配設した以外は、実施例 1 と同様にしてポリベンザゾール前駆体フィルム 11 を得た。ここで、磁場印加方向はシリル化ポリヒドロキシアミド溶液 18 の X 軸方向に延びている。実施例 3 においては、実施例 1 で得られたポリベンザゾール前駆体フィルム 11 を窒素雰囲気下に 200℃で 30 分加熱した後、300℃で 30 分さらに 400℃で 1 時間加熱してポリベンザゾールフィルムを得た。実施例 4 においては、実施例 2 で得られたポリベンザゾール前駆体フィルム 11 を窒素雰囲気下に 200℃で 30 分加熱した後、300℃で 30 分さらに 400℃で 1 時間加熱してポリベンザゾールフィルムを得た。

## 【0084】

比較例 1 においては、実施例 1 で得られたシリル化ポリヒドロキシアミド溶液をキャスト法によって基板に塗布した後、基板を水に 1 時間浸漬し、110℃で 2 時間乾燥させた後に基板から剥離して厚み 15  $\mu$ m のポリベンザゾール前駆体フィルムを得た。比較例 2 においては、比較例 1 で得られたポリベンザゾール前駆体フィルムを、窒素雰囲気下に 200℃で 30 分加熱した後、300℃で 30 分さらに 400℃で 1 時間加熱してポリベンザゾールフィルムを得た。

## 【0085】

各例のポリベンザゾール前駆体フィルム又はポリベンザゾールフィルムにおい

て、偏光顕微鏡を用いることにより、分子配向に由来する光学異方性をそれぞれ観察することができた。また、赤外分光測定により、実施例1~4について、芳香環に由来する $1500\text{ cm}^{-1}$ 及び $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの差スペクトルにおいてz軸から偏光赤外線(P偏光)を入射してx軸の周りに回転させたときの試料回転角度依存性を調べた。ここで、 $1500\text{ cm}^{-1}$ 及び $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近の赤外吸収ピークの差スペクトルは、磁場印加方向と偏光方向とのなす角度が0度又は90度のときの赤外吸収ピークの差を示す。その結果、磁場印加方向と偏光方向とのなす角度が0度のときに吸光度が最大値を示し、90度のときに最小値を示した。このことは、ポリベンザゾール前駆体の芳香環、又はポリベンザゾールの芳香環が、印加された磁場方向に強く配向していることを示している。

【0086】

一方、比較例1のポリベンザゾール前駆体フィルム及び比較例2のポリベンザゾールフィルムでは、吸光度の角度依存性は殆ど見られなかった。このことは、ポリベンザゾール前駆体の芳香環、又はポリベンザゾールの芳香環が、ポリベンザゾール前駆体フィルム又はポリベンザゾールフィルムの面内でランダムな方向に配向していることを示している。

【0087】

各例のポリベンザゾール前駆体フィルム又はポリベンザゾールフィルムにおいて、偏光赤外線吸収スペクトルによる配向方向の測定と、超電導量子干渉素子MPMS-5(カンタムデザイン社製の商品名)を用いた各軸方向の磁化率の測定及び異方性磁化率の算出を行った。さらに、熱機械分析装置TMA50(株式会社島津製作所製の商品名)を用いて線膨張係数を測定した。ここで、測定は引張モードで行い、試料として $3\times 7\text{ mm}$ の大きさに切り出したフィルム片を治具に固定し(チャック間距離は5mm)装置にセットした。次いで、1gの荷重をかけてポリベンザゾール前駆体(PHA)フィルムの測定では30~160℃まで昇温し、ポリベンザゾール(PBO)フィルムの測定では30℃~400℃まで昇温し、昇温速度10℃/minで測定した。そして、各温度範囲の平均値をその試料の線膨張係数(CTE)とした。それらの結果を表1に示す。尚、表1に

において、X軸方向の磁化率を磁化率 $\chi_x$ で示すとともにY軸方向の磁化率を磁化率 $\chi_y$ で示し、Z軸方向の磁化率を磁化率 $\chi_z$ で示す。

【0088】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
フィルムの種類	PHA	PHA	PBO	PBO	PHA	PBO
磁場 (T)	10	10	—	—	—	—
磁場印加方向		x 方向	—	—	—	—
配向方向	z 方向	x 方向	z 方向	x 方向	面方向	面方向
磁化率 $\chi_x$ (emu / g)	$-2.54 \times 10^{-6}$	$-1.04 \times 10^{-6}$	$-1.36 \times 10^{-6}$	$-1.45 \times 10^{-6}$	$-1.31 \times 10^{-6}$	$-1.11 \times 10^{-6}$
磁化率 $\chi_y$ (emu / g)	$-2.59 \times 10^{-6}$	$-1.11 \times 10^{-6}$	$-1.39 \times 10^{-6}$	$-1.59 \times 10^{-6}$	$-1.26 \times 10^{-6}$	$-1.14 \times 10^{-6}$
磁化率 $\chi_z$ (emu / g)	$-2.43 \times 10^{-6}$	$-1.10 \times 10^{-6}$	$-1.30 \times 10^{-6}$	$-1.50 \times 10^{-6}$	$-1.39 \times 10^{-6}$	$-1.37 \times 10^{-6}$
異方性磁化率 (emu / g)	$11.2 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_y$ )	$-6.43 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_x$ )	$5.17 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_x$ )	$-4.85 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_y$ )	$-7.62 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_y$ )	$-25.5 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_x$ )
	$4.93 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_x$ )	$6.79 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_y$ )	$3.23 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_y$ )	$13.7 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_y$ )	$-5.34 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_y$ )	$3.76 \times 10^{-6}$ ( $\chi_z - \chi_x$ )
線膨張係数 (%)	$1.61 \times 10^{-6}$	$-3.29 \times 10^{-6}$	$-1.80 \times 10^{-6}$	$-5.21 \times 10^{-6}$	$-9.80 \times 10^{-6}$	$-7.88 \times 10^{-6}$
	$1.14 \times 10^{-6}$	$1.84 \times 10^{-6}$	$-6.37 \times 10^{-6}$	$1.18 \times 10^{-6}$	$-9.20 \times 10^{-6}$	$-6.94 \times 10^{-6}$

表1に示すように、実施例1及び実施例3においては、配向方向の測定結果より、ポリベンザソール前駆体及びポリベンザソールの分子はZ軸方向にそれぞれ



強く配向していた。そして、各軸方向の磁化率の測定結果及び異方性磁化率の算出結果より、ポリベンザソール前駆体フィルムはZ軸方向に優れた異方性機能が発現していた。実施例2及び実施例4においては、配向方向の測定結果より、ポリベンザソール前駆体及びポリベンザソールの分子はX軸方向にそれぞれ強く配向していた。そして、各軸方向の磁化率及び線膨張係数の測定結果と、異方性磁化率の算出結果とより、ポリベンザソール前駆体フィルム及びポリベンザソールフィルムはX軸方向に優れた異方性機能がそれぞれ発現していた。

#### 【0089】

一方、比較例1及び比較例2においては、配向方向の測定結果より、ポリベンザソール前駆体及びポリベンザソールの分子は、面に垂直方向よりも面方向に配向しているが、面内の異方性は殆ど見られなかった。そして、各軸方向の磁化率及び線膨張係数の測定結果と、異方性磁化率の算出結果とより、ポリベンザソール前駆体フィルム及びポリベンザソールフィルムは異方性機能がそれぞれ低かった。ここで、各軸方向の磁化率は、異方性機能が発現している軸方向が他の軸方向に比べて大きい値となった。一方、各軸方向の線膨張係数は、異方性機能が発現している軸方向が他の軸方向に比べて小さい値となった。

#### 【0090】

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

(1) ポリベンザソール前駆体の溶融液又は溶媒溶液を200～450℃に加熱して閉環反応させる請求項8に記載のポリベンザソールフィルムの製造方法。この構成によれば、ポリベンザソール前駆体を分子内で容易に閉環反応させることができる。

#### 【0091】

(2) 請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のポリベンザソール前駆体フィルムを200～450℃に加熱することを特徴とするポリベンザソールフィルムの製造方法。この構成によれば、優れた異方性機能を発現するポリベンザソールフィルムを容易に製造することができる。

#### 【0092】

【発明の効果】

本発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。

請求項 1 に記載の発明のポリベンザゾール前駆体フィルム及び請求項 4 に記載のポリベンザゾールフィルムによれば、強く配向されて優れた異方性機能を発現できる。

【0093】

請求項 2 に記載の発明のポリベンザゾール前駆体フィルムによれば、請求項 1 に記載の発明の効果に加え、厚み方向に優れた異方性機能を発現できる。

請求項 3 に記載の発明のポリベンザゾール前駆体フィルムによれば、請求項 1 又は請求項 2 に記載の発明の効果に加え、ポリベンザゾール前駆体フィルムを、光学的性質、磁気的性質、力学的性質、熱的性質、電気的性質等の異方性機能を要する用途に用いることができる。

【0094】

請求項 5 に記載の発明のポリベンザゾールフィルムによれば、請求項 4 に記載の発明の効果に加え、厚み方向に優れた異方性機能を発現できる。

請求項 6 に記載の発明のポリベンザゾールフィルムによれば、請求項 4 又は請求項 5 に記載の発明の効果に加え、ポリベンザゾールフィルムを、光学的性質、磁気的性質、力学的性質、熱的性質、電気的性質等の異方性機能を要する用途に用いることができる。

【0095】

請求項 7 に記載の発明のポリベンザゾール前駆体フィルムの製造方法によれば、磁場方向又は電場方向に優れた異方性機能を容易に発現できる。

請求項 8 に記載の発明のポリベンザゾールフィルムの製造方法によれば、磁場方向又は電場方向に優れた異方性機能を容易に発現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 の実施形態のポリベンザゾール前駆体フィルムを示す要部斜視図。

【図 2】 ポリベンザゾール前駆体の分子が厚み方向に配向されるポリベンザゾール前駆体フィルムの製造方法に用いられる装置を示す概念図。

【図 3】 ポリベンザゾール前駆体の分子が面内方向に配向されるポリベン

ザソール前駆体フィルムの製造方法に用いられる装置を示す概念図。

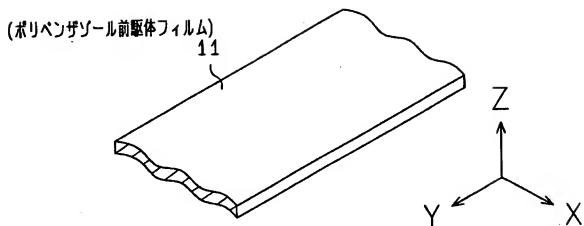
【図4】 磁場発生装置を示す概念図。

【符号の説明】

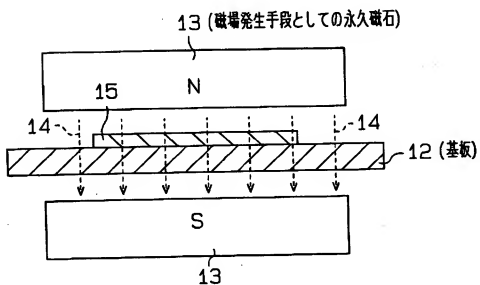
11…ポリベンザソール前駆体フィルム、12…基板、13…磁場発生手段としての永久磁石、16…磁場発生手段としての磁場発生装置。

【書類名】 図面

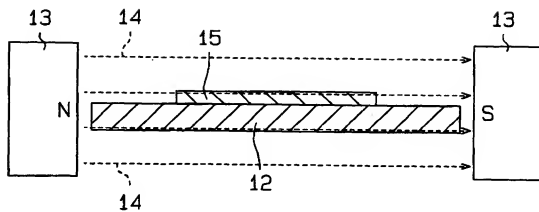
【図1】



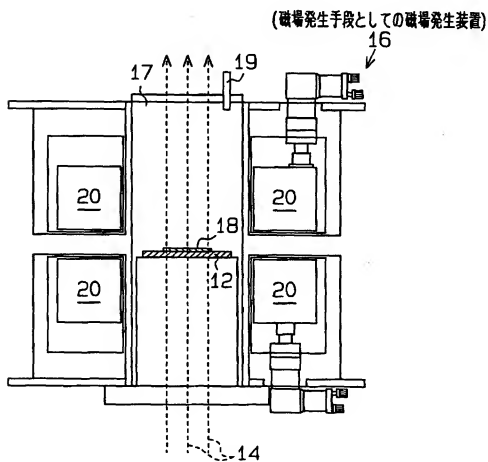
【図2】



【図3】



【図4】



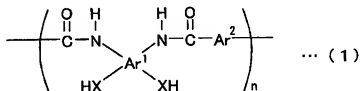
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強く配向されて優れた異方性機能を発現できるポリベンザゾール前駆体フィルム、ポリベンザゾールフィルム及びそれらの製造方法を提供する。

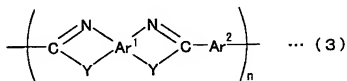
【解決手段】 ポリベンザゾール前駆体フィルムは例えば下記一般式（１）で示す繰り返し単位を有するポリベンザゾール前駆体により形成され、ポリベンザゾール前駆体の分子が強く配向されている。ポリベンザゾールフィルムは例えば下記一般式（３）で示す繰り返し単位を有するポリベンザゾールにより形成され、ポリベンザゾールの分子が強く配向されている。

【化１】



（但し、式中のXはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。）

【化２】



（但し、式中のYはイオウ原子、酸素原子又はイミノ基を表す。Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は芳香族炭化水素基をそれぞれ表し、nは10～500の整数である。）

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-168084
受付番号	50300985929
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 6月17日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000237020
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋本町4丁目8番16号
【氏名又は名称】	ポリマテック株式会社

【代理人】

申請人
-----

【識別番号】	100068755
【住所又は居所】	岐阜県岐阜市大宮町2丁目12番地の1
【氏名又は名称】	恩田 博宣

【選任した代理人】

【識別番号】	100105957
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿四丁目2番18号 新宿光風ビル4階
【氏名又は名称】	恩田 誠

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000237020]

1. 変更年月日	1997年10月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都中央区日本橋本町4丁目8番16号
氏 名	ポリマテック株式会社